

MICROPOROUS BODY

Publication number: JP63303877 (A)
Publication date: 1988-12-12
Inventor(s): TAKAHAMA KOICHI; HIRAO SHOZO; YOKOYAMA MASARU; KISHIMOTO TAKASHI;
YOKOGAWA HIROSHI
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD
Classification:
- **International:** C04B38/00; C04B38/00; (IPC1-7): C04B38/00
- **European:**
Application number: JP19870102337 19870424
Priority number(s): JP19870102337 19870424; JP19860306726 19861223

**Abstract of JP 63303877 (A)**

PURPOSE: To obtain a microporous body having lower heat conductivity than stationary air by allowing plural kinds of fine particles having different primary particle sizes to coexist to form voids having a prescribed diameter. **CONSTITUTION:** This microporous body is produced by molding fine powder in which two or more kinds of fine particles having different primary particle sizes are allowed to coexist. The particles having a smaller particle size are produced by a wet process and/or a dry process. The particles having a larger particle size are of expanded and pulverized perlite and/or Shirasu (pumiceous sand) balloons. Voids having 1-60nm diameter are formed in the molded body.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

④ 日本国特許庁(JP)

⑤ 特許出願公開

⑥ 公開特許公報(A)

昭63-303877

⑦ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑧ 公開 昭和63年(1988)12月12日

C 04 B 38/00

3 0 1

Z-6618-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑨ 発明の名称 微細多孔体

⑩ 特 願 昭62-102337

⑪ 出 願 昭62(1987)4月24日

優先権主張

⑫ 昭61(1986)12月23日 ⑬ 日本(JP) ⑭ 特願 昭61-306726

⑯ 発 明 者	高 渡 孝 一	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑰ 発 明 者	平 尾 正 三	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑱ 発 明 者	横 山 勝	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑲ 発 明 者	岸 本 隆	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
⑳ 発 明 者	横 川 弘	大阪府門真市大字門真1048番地	松下電工株式会社内
㉑ 出 願 人	松下電工株式会社	大阪府門真市大字門真1048番地	
㉒ 代 理 人	弁理士 松本 武彦		

明 細 書

(技術分野)

1. 発明の名称

この発明は、断熱性に優れた微細多孔体に関する。

微細多孔体

(背景技術)

2. 特許請求の範囲

(1) 微粒子粉末の形状によって作られる微細多孔体であって、前記微粒子として、一次粒子径の異なる2種以上の微粒子を共存させることを特徴とする微細多孔体。

従来の断熱材の熱伝導率は0.03～0.05 kcal/mhrで程度で、空気の熱伝導率0.02～0.024 kcal/mhrよりも高い。硬質発泡ポリウレタンのように、0.015 kcal/mhrという低い熱伝導率をもつ断熱材も開発されているが、この発泡ポリウレタンの場合、空隙内に封入されたフロンガスの持つ低い熱伝導率(0.008～0.01 kcal/mhr)に依存しているだけのものであり、長時間の使用でフロンガスと空気との置換が起こると断熱性にも劣化が発生し、約1年後には0.021～0.024 kcal/mhr程度にまで熱伝導率が上昇してしまった例もある。また、発泡ポリウレタンの場合、有機物で構成されているため、100℃以上での使用はできず、用途に限られる。

(2) 形成させる空隙が1nm～80nmである特許請求の範囲第1項記載の微細多孔体。

これに対し、不燃性で熱伝導率の低い材料として、ケイ酸カルシウムの多孔体を0.1 Torr程度の

(3) 比較的粒径の小さい粒子が湿式製法微粉末シリカおよび乾式製法微粉末シリカの少なくとも一方であるとともに、比較的粒径の大きい粒子が発泡粉砕バークライトおよびシラスバルーンのもの少なくとも一方である特許請求の範囲第1項または第2項記載の微細多孔体。

(4) 比較的粒径の小さい粒子の一次粒子径が1～100nmである特許請求の範囲第3項記載の微細多孔体。

3. 発明の詳細な説明

特開昭63-303877(2)

真空状態にしたものや、発泡粉砕バーライトを0.1 Torr程度の真空状態にしたもの等があるが、いずれも、真空状態を保つことが必要であり、製造コスト等の点で問題がある。しかも、断熱材として利用するにしても、真空を維持する必要から、形状や用途が著しく限定され、実用性がない。

常圧でも空気の熱伝導率を超えた断熱材として、微細多孔質シリカ・エアロゲルの集合体による材料があるが、常圧においては、空気との接は非常に僅かなものである(0.020 kcal/mhr程度)。また、このものに使用される微細多孔質シリカ・エアロゲルは非常に高価なため、実用的に十分利用されるまでには至っていない(以上、特公開51-40088号公報、特開昭58-45154号公報、特開昭57-173889号公報等参照)。

〔発明の目的〕

この発明は、以上の事情に鑑みてなされたものであって、常圧において、静止空気の熱伝導率より遙かに低い熱伝導率を有し、経年変化が少なく

、しかも、比較的安価に製造することが出来る微細多孔体を得ることを目的としている。

〔発明の開示〕

以上の目的を達成するため、発明者等は、なぜ、従来の多孔体では、空気よりも遙かに小さい熱伝導率のものが得られないか、と言うことを検討した。その結果、以下のような理由が考えられた。

すなわち、多孔体の熱伝導率は、空隙中に含まれる気体(通常は空気)の熱伝導率に左右される。そのような気体の熱伝導率の影響を無くするためには、空隙を数nm以下にしてやる必要がある。ところが、微粒子粉末の成形によって作られる多孔体においては、系1図にみるように、粒子Aを最密充填状態にしても、その粒子A、A間には、粒径の15%程度の空隙が生ずる。したがって、100nmの粒径の粒子を加圧成形すると、15nm程度の空隙が形成されるが、大部分は60nm以上の空隙であり、10nmはようやく100nmを超えるものも少なくなぐ、静止空気の熱伝導率以下の多孔

体は得られないのである。

これに対し、粒子の粒径を小さくして、その分だけ、空隙を小さくすることが考えられるが、前述した数nm以下の空隙を得るためには、非常に粒子の小さい粒子、いわゆる、微粉末で多孔体を作らなければならない。均一な多孔体を得られる範囲が限定されて成形性が悪くなり、成形効率も上がらない、等の問題があり、実用的でない。

また、これら微粉末の場合、一次粒子として存在していることはなく、三次、四次、五次と言うように、凝集した形で存在しているため、結果的に得られる空隙はやはり大きなものとなる。

そこで、さらに検討を行った結果、この発明を完成した。すなわち、この発明は、微粒子粉末の成形によって作られる微細多孔体であって、前記微粒子として、一次粒径の異なる2種以上の微粒子を共存させることを特徴とする微細多孔体を要旨としている。

以下に、この発明を、詳しく説明する。

第2図あるいは第3図にみるように、この発明

の微細多孔体は、一次粒径の異なる2種以上の微粒子A、Bを加圧成形等で一体化してなるものである。なお、ここで言う、粒子とは、球や角型等のものを指し、繊維状のものも含まない。

粒子Aとしては、発泡バーライトの微粉砕物、シラスバルクの微粉砕物、スス、コロイダルゾルの乾燥物、および、エアロゲル等が挙げられるが、下記粒径の範囲内であれば、これらに限定されるものではない。これらは単独で、あるいは、複数混合して使用することができる。

粒子Bとしては、前記コロイダルゾルの乾燥物やエアロゲルの他に、ポリケイ酸、溶式製法微粉末シリカ、溶式製法微粉末シリカ等が挙げられるが、後述する範囲内程度の粒径を有し、前述した、気体の熱伝導の影響を無くすることができる程度の小さな空隙(すなわち、空気の平均自由行程よりも小さい空隙)を形成できるのであれば、これらに限定されるものではない。これらは単独で、あるいは、複数混合して使用することができる。

粒子Aの粒径は、従来のものと同様5nm~10

特開昭63-303877(3)

0.00 nm (= 1.0 nm) 程度であることが好ましく、5 nm ~ 1 nm の範囲内であることがより好ましい。また、粒子 B の粒径は 1 ~ 1.0 nm 程度であることが好ましく、3 ~ 8 nm の範囲内であることがより好ましい。粒子 B として、湿式製法微粉末シリカや乾式製法微粉末シリカ等を用いる場合には、これらの粒径は、1 ~ 1.0 nm 程度であることが好ましく、6 ~ 3.0 nm であることがより好ましい。なお、以上に示した粒径の範囲には重複している部分があるが、粒子 A、B のうち少なくとも一方がその範囲内にある場合でも、両者の関係が $A > B$ であることには要わりはない。

上記の範囲は以下の計算により求めたものである。

一般に、空隙径と空気の熱伝導率との間には、第 5 図 (a) に示した関係がある。ここで、粒子 B を、第 5 図 (a) にみるように、最密充填した場合を考えると、形成される空隙の大きさ x は、粒子の粒径 b となると、

$$x = b (\sqrt{3} - 1)$$

微粒子粉末の成形方法も、この発明では特に限定されず、通常、このような多孔体を成形するために使用されている方法、たとえば、加圧成形等を、そのまま用いることができる。

第 2 図のものは、比較的粒径の大きい粒子 A によって形成された空隙に、比較的粒径の小さな粒子 B ... が充填されたものである。

第 3 図のものは、上記第 2 図のものよりも、粒径の小さな粒子 B が多い場合に得られるものであり、粒径の大きな粒子 A、A 間にも前記粒子 B が充填されたものである。

以上の図のような構造では、粒径の大きな粒子 A、A 間の大きな空隙に粒径の小さな粒子 B が充填されているため、近似的に、空隙の大きさは、この粒径の小さな粒子 B、B 間の空隙となる。したがって、静止空気の熱伝導率の影響を受けない微細な空隙を形成することが可能となる。

また、以上の図のような構造を有する、この発明の微細多孔体では、微粉末である粒子 B だけで

で概算できる。第 5 図 (a) からは、空気の熱伝導率以下にするには、空隙の大きさを 1 nm 程度にすればよいと考えられるが、実際には、粒子自身による固体部の熱伝導 (0.006 ~ 0.008 kcal/mhr で程度) があり、また、第 5 図 (a) のように最密充填状態になることは希であるため、第 5 図 (a) に二点鎖線で示したように粒子径を 1.0 nm 以下、空隙の大きさにして 6.0 ~ 7.0 nm 以下にすることにより、空気の熱伝導率程度か、それより小さい熱伝導率を有する断熱材を得ることができるようになる。

たとえば、粒子 B として、湿式製法あるいは乾式製法微粉末シリカを用いる場合、その粒径が 1 nm 以下では、形成される空隙は 0.7 nm 程度になる。しかし、このように小さい空隙では空気中のガス (O_2 、 N_2 等) や水蒸気が吸着すると、空気の熱伝導率よりも熱伝導率が高くなる恐れがある。したがって粒子 B として湿式製法あるいは乾式製法微粉末シリカを用いる場合には、その粒径は 1 ~ 1.0 nm 程度であることが好ましいのである。

なく、比較的粒径の大きな粒子 A が含まれることによって成形性が向上する。これは、粒径の大きな粒子 A と小さな粒子 B とが、互いに成形圧を分散し、吸収しあう等して、成形圧を均一に保つ働きを有しているためと考えられる。このため、この発明の微細多孔体を成形するにあたっては、広い圧力範囲で、良好な成形体を得ることができるようになる。

しかも、このように、比較的粒径の大きな粒子 A が含まれた場合には、微粉末だけの場合より、成形性も向上する。

なお、以上では、2 種類の粒径の粒子から得られる微細多孔体について、説明してきたが、この発明の微細多孔体は、3 種類以上の粒径の粒子で形成されるようであってもよい。また、2 種類の粒子から得られるもので、上記二つの図以外の構造を有するものも、この発明に含まれることは、言うまでもない。

つぎに、この発明の実施例について、比較例とあわせて説明する。

特開昭63-303877(4)

なお、以下の実施例ならびに比較例における粒子の粒径は窒素吸着法によってその比表面積を求め、密度を2.5と仮定して算出したものである。

(実施例1)

炭酸粉砕バーライト(粒径1.6 μ m、宇部バーライト㈱製PC-バーライト)をボールミルにより微粉砕して得られた微粉砕物(粒径100nm)と、エアロゲル(粒径7nm、日本エアロジル㈱製エアロジル380)とを重量比1:1で混合したものを、1.0kgf/cm²の成形圧で成形し、微細多孔体試料を得た。

(実施例2)

粒径の大きい粒子として、シラスバルン(粒径2.0 μ m、三機工業㈱製サンキライトY04)の微粉砕物(粒径150nm)を使用した以外は、実施例1と同様にして、微細多孔体試料を得た。

(実施例3)

粒径の小さい粒子として、Si(OC₂H₅)₄を硫酸触媒で加水分解し、この加水分解物を凍結乾燥させて得られたポリケイ酸粉体(粒径2nm)を使用し

た以外は、実施例1と同様にして、微細多孔体試料を得た。

(実施例4)

粒径の小さい粒子として、コロイダルシリカゾル(粒径5nm、京都科学㈱製スノーテックスMS)の乾燥物を使用した以外は、実施例1と同様にして、微細多孔体試料を得た。

(実施例5)

粒径の大きい粒子として、大粒径のエアロゲル(粒径20nm、日本エアロジル㈱製エアロジル130)を使用した以外は、実施例1と同様にして、微細多孔体試料を得た。

(実施例6)

微粉砕バーライトとエアロゲルの配合比を、重量比で3:1とした以外は、実施例1と同様にして、微細多孔体試料を得た。

(実施例7)

粒径の大きい粒子としてシリコーン樹脂微粉砕物(粒径1 μ m、東芝シリコーン㈱製XCS-8501)を使用した以外は、実施例1と同様にして、

微細多孔体試料を得た。

(実施例8)

粒径の小さい粒子として、湿式製法シリカ(粒径10nm、シオノギ㈱製カープレックス#80)を使用した以外は、実施例1と同様にして、微細多孔体試料を得た。

(実施例9)

粒径の大きい粒子として、シラスバルン(粒径2.0 μ m、三機工業㈱製サンキライトY04)の微粉砕物(粒径150nm)を使用した以外は、実施例8と同様にして、微細多孔体試料を得た。

(実施例10)

粒径の小さい粒子として、湿式製法シリカ(粒径7nm、シオノギ㈱製カープレックスFPS-2)を使用した以外は、実施例1と同様にして、微細多孔体試料を得た。

(実施例11)

粒径の大きい粒子として、シラスバルン(粒径2.0 μ m、三機工業㈱製サンキライトY04)の微粉砕物(粒径150nm)を使用した以外は、実施

例10と同様にして、微細多孔体試料を得た。

(実施例12)

粒径の小さい粒子として、湿式製法シリカ(粒径20nm、シオノギ㈱製カープレックス#100)を使用した以外は、実施例11と同様にして、微細多孔体試料を得た。

(実施例13)

湿式製法シリカと炭酸粉砕バーライト微粉砕物の配合比を3:1とした以外は、実施例10と同様にして、微細多孔体試料を得た。

(実施例14)

粒径の小さい粒子として、乾式製法シリカ(粒径12nm、日本エアロジル㈱製エアロジル200)を使用した以外は、実施例1と同様にして、微細多孔体試料を得た。

(実施例15)

粒径の大きい粒子として、シラスバルン(粒径2.0 μ m、三機工業㈱製サンキライトY04)の微粉砕物(粒径150nm)を使用した以外は、実施例14と同様にして、微細多孔体試料を得た。

特開昭 63-303877 (5)

(実施例 16)

乾式製法シリカと発泡粉砕パーライト微粉砕物の固相比を 3 : 1 とした以外は、実施例 14 と同様にして、微細多孔体試料を得た。

(実施例 17)

粒径の大きい粒子として、発泡粉砕パーライト(粒径 1.6 μm 、宇部パーライト㈱製 PC-ライト)をボールミルにより微粉砕して得られた微粉砕物(粒径 100 nm)と、シラスバルン(粒径 2.0 μm 、三樹工業㈱製サンキライト YO4)の微粉砕物(粒径 150 nm)とを使用し、粒径の小さい粒子として、乾式製法シリカ(粒径 12 nm、日本アエロジル㈱製アエロジル 200)を使用して、あとは実施例 14 と同様にして、微細多孔体試料を得た。なお各成分の配合比は、発泡粉砕パーライト微粉砕物 : シラスバルン微粉砕物 : 乾式製法シリカ = 1 : 2 : 3 であった。

(比較例 1)

発泡粉砕パーライト(粒径 1.6 μm 、宇部パーライト㈱製 PC-ライト)単独を、10 kgf/cm² の

成形圧で成形し、試料を得た。

(比較例 2)

発泡粉砕パーライトの微粉砕物(粒径 100 nm)を使用した以外は、比較例 1 と同様にして、試料を得た。

(比較例 3)

シラスバルン(粒径 2.0 μm 、三樹工業㈱製サンキライト YO4)単独を、10 kgf/cm² の成形圧で成形し、試料を得た。

(比較例 4)

アエロゲル(粒径 7 nm、日本アエロジル㈱製アエロジル 880)単独を、10 kgf/cm² の成形圧で成形し、試料を得た。

(比較例 5)

シリコーン樹脂微粉末(粒径 1 μm 、東芝シリコーン㈱製 XC99-501)単独を、10 kgf/cm² の成形圧で成形し、試料を得た。

これら実施例ならびに比較例で得られた試料の熱伝導率を測定した。熱伝導率測定は、英弘精機㈱製の定常法による熱伝導測定装置を使用して、

ASTM-C518 に準拠した方法で、設定温度 20 °C と 40 °C の条件で行った。結果を第 1 表に示す。

また、実施例ならびに比較例で得られた試料の細孔構造の評価を、水銀圧入法を用いて測定した。結果を第 4 図(a)~(n)に示す。図中縦軸は分布密度、横軸は空隙の大きさをあらわす。なお、これら図は、各実施例ならびに比較例と、下図のように対応している。

実施例 1 ~ 第 4 図(a)	実施例 9 ~ 第 4 図(n)
実施例 2 ~ 第 4 図(b)	比較例 1 ~ 第 4 図(i)
実施例 3 ~ 第 4 図(c)	比較例 2 ~ 第 4 図(j)
実施例 4 ~ 第 4 図(d)	比較例 3 ~ 第 4 図(k)
実施例 5 ~ 第 4 図(e)	比較例 4 ~ 第 4 図(l)
実施例 6 ~ 第 4 図(f)	
実施例 8 ~ 第 4 図(h)	

表 1 熱収縮率

試料	系	熱収縮率 (%vol/amt)
1	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.014
2	ガラス粉末+炭化樹脂粉末+エプロン	0.013
3	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.014
4	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.015
5	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.014
6	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.015
7	シリコン樹脂粉末+炭化樹脂粉末+エプロン	0.015
8	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.020
9	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.021
10	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.020
11	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.023
12	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.024
13	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.019
14	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.015
15	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.017
16	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.013
17	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.014
18	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.042
19	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.032
20	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.066
21	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.013
22	炭化樹脂粉末+ライト微粉+炭化樹脂粉末+エプロン	0.050

第1表の結果より、この発明の炭化樹脂粉末体である実施例1～9は、いずれも、比較例1～3、5よりも遙かに低い熱収縮率を有するものであることがわかった。比較例4は上記実施例1～6と同程度の熱収縮率であったが、このものでは、成形効率が悪く、同じ大きさの成形品を得るのに、多量の粒子を必要とした。

また、第4図(四)～(六)の結果より、実施例では、60～70nm程度の微孔が得られることもわかった。

(実施例18～21)

成形圧力を変化させて成形を行った以外は、実施例1と同様にして、炭化樹脂粉末体試料を得た。

(比較例6～9)

成形圧力を変化させて成形を行った以外は、比較例2と同様にして、試料を得た。

(比較例10～13)

成形圧力を変化させて成形を行った以外は、比較例4と同様にして、試料を得た。

以上の各試料について、成形性を観察した。各

た、上記実施例2について、同様に成形性を観察した。結果を第2表に示す。

第 2 表

系		成形圧力 (MPa)	成形性
実 施 例	2	シラスバレン微粉砕物 + エアロゲル	10 良好
	18		5 良好
	19	発泡粉砕バーライト微粉砕物 + エアロゲル	10 良好
	20		20 良好
	21		100 良好
比 較 例	6		5 不良
	7	発泡粉砕バーライト微粉砕物	10 不良
	8		20 不良
	9		100 不良
	10		5 良好
例	11	エアロゲル	10 不良
	12		20 不良
	13		100 不良

特開昭63-303877(ア)

第2表の結果より、比較例が、いずれかの成形圧力で成形不良を発生するのに対し、実施例では、いずれの成形圧力でも良好な成形品を得られることがわかった。

〔発明の効果〕

この発明の微細多孔体は、以上のようにであり、一次粒子径の異なる2種以上の微粒子を共存させたものであるため、密圧において、静止空気熱伝導率より遙かに低い熱伝導率を有し、比較的安価で、しかも、成形性の良好なものとなっている。

4. 図面の簡単な説明

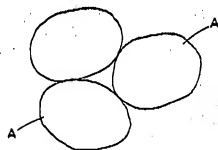
第1図は従来の多孔体の構造を説明する説明図、第2図はこの発明の微細多孔体の一実施例の構造を説明する説明図、第3図は別の実施例の構造を説明する説明図、第4図(α)～(δ)は、それぞれ、この発明の実施例ならびに比較例における空隙の大きさの分布をあらわすグラフ、第5図(α)は空隙の大きさと熱伝導率の関係をあらわすグラフ、第5図(β)は粒子と空隙の関係を説明する説明図である。

る。

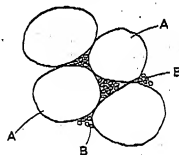
A…比較的粒径の大きい粒子 B…比較的粒径の小さい粒子

代理人 舟越士 松本 良彦

第 1 図



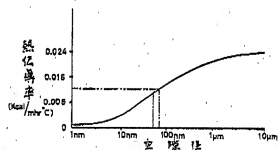
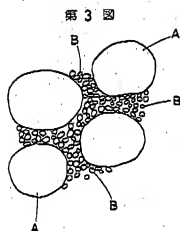
第 2 図



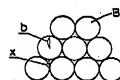
特開昭63-303877 (B)

第5図

(a)



(b)



第4図

